

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-218183  
 (43)Date of publication of application : 27.08.1996

(51)Int.Cl.

C23C 28/00  
 B05D 7/14  
 B32B 15/08  
 C23C 22/30

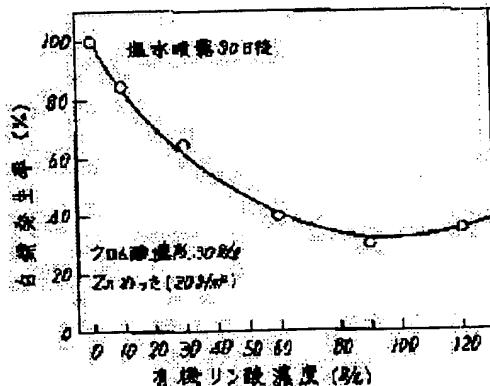
(21)Application number : 07-025074  
 (22)Date of filing : 14.02.1995

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP  
 (72)Inventor : ISAKI TERUAKI  
 FUDA MASAHIRO  
 MIYOSHI AKIRA

**(54) ORGANIC FILM COMPOSITELY COATED, PLATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE AND CHROMIUM DISSOLUTION RESISTANCE**

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the steel sheet excellent in corrosion resistance, particularly in contaminant rust resistance.  
 CONSTITUTION: This steel sheet is obtained by coating a plated steel sheet with a chromate solution contg. Cr<sup>3+</sup> ions in a 30 to 80% ratio, organic and inorganic phosphoric acids in amounts to provide a ratio of the total concn. of these phosphoric acids to the chromic acid concn. of 0.5 to 3.0 and 1.0 to 150g/l of a water-soluble organic high polymer and thereafter, further subjecting the resulting steel sheet to organic thin film coating with an epoxy resin, urethane resin or the like. Thus, by adding the organic phosphoric acid and the water-soluble organic high polymer to the chromate solution, a chromate coating film excellent in chromium dissolution resistance and rust resistance is formed on a plated steel sheet and by further subjecting the resulting steel sheet to organic thin film coating, the objective steel sheet excellent in corrosion resistance (particularly in contaminant rust resistance) can be obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-218183

(43) 公開日 平成8年(1996)8月27日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 府内整理番号       | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------------|-----|--------|
| C 23 C 28/00              |      | C 23 C 28/00 |     | A      |
| B 05 D 7/14               |      | B 05 D 7/14  |     | Z      |
| B 32 B 15/08              |      | B 32 B 15/08 |     | G      |
| C 23 C 22/30              |      | C 23 C 22/30 |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全9頁)

(21) 出願番号 特願平7-25074

(22) 出願日 平成7年(1995)2月14日

(71) 出願人 000006655  
新日本製鐵株式会社  
東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 伊崎 輝明  
福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新  
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 布田 雅裕  
福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新  
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 三好 晃  
福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新  
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(74) 代理人 弁理士 椎名 強 (外1名)

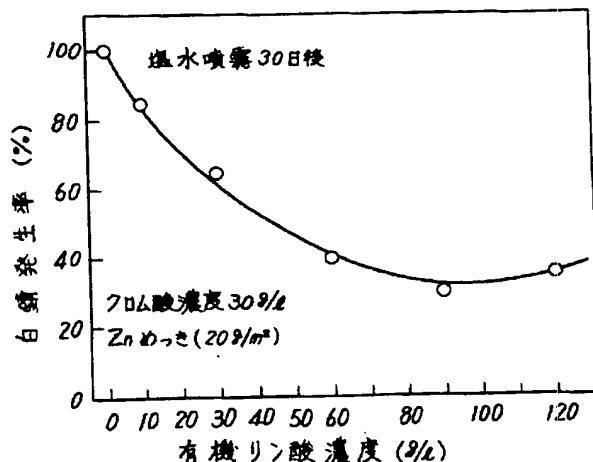
(54) 【発明の名称】 耐食性及び耐クロム溶出性に優れた有機複合めっき鋼板

(57) 【要約】

【目的】 耐食性、特に耐もらい鋸性に優れた有機複合めっき鋼板を得る。

【構成】 Cr<sup>3+</sup>イオン比率30~80%、有機リン酸+無機リン酸濃度比を対クロム酸で0.5~3.0、水溶性有機高分子を1.0~150g/l含有したクロメート溶液を塗布後、エポキシ、ウレタン等の薄膜有機塗装を施す。

【効果】 有機リン酸及び有機高分子の添加により耐クロム溶出、耐鋸性に優れたクロメート皮膜が得られ、更に薄膜有機塗装を施した有機複合めっき鋼板は、耐食性(特に耐もらい鋸性)に優れる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛又は亜鉛合金めっき層を有するめっき鋼板の片面または両面に、

(イ) 全Crイオン中のCr<sup>3+</sup>イオン比率が30～80重量%のクロム酸を無水クロム酸換算で10～100g／1と、

(ロ) 該クロム酸の無水クロム酸換算に対して重量比で0.5～3.0の有機リン酸、または有機リン酸と無機リン酸の混合物を含有するクロム酸溶液を塗布した後、さらに該クロム酸溶液塗布面上に薄膜有機塗装を施したことと特徴とする耐食性及び耐クロム溶出性に優れた有機複合めっき鋼板。

【請求項2】 亜鉛又は亜鉛合金めっき層を有するめっき鋼板の片面または両面に、

(イ) 全Crイオン中のCr<sup>3+</sup>イオン比率が30～80重量%のクロム酸を無水クロム酸換算で10～100g／1と、

(ロ) 該クロム酸の無水クロム酸換算に対して重量比で0.5～3.0の有機リン酸、または有機リン酸と無機リン酸の混合物と、

(ハ) 該クロム酸の無水クロム酸換算に対して重量比で0.5～6.0のシリカを含有するクロム酸溶液を塗布した後、さらに該クロム酸溶液塗布面上に薄膜有機塗装を施したことを特徴とする耐食性及び耐クロム溶出性に優れた有機複合めっき鋼板。

【請求項3】 亜鉛又は亜鉛合金めっき層を有するめっき鋼板の片面または両面に、

(イ) 全Crイオン中のCr<sup>3+</sup>イオン比率が30～80重量%のクロム酸を無水クロム酸換算で10～100g／1と、

(ロ) 該クロム酸の無水クロム酸換算に対して重量比で0.5～3.0の有機リン酸、または有機リン酸と無機リン酸の混合物と、

(ハ) 水溶性または分散性の有機高分子化合物1.0～150g／1を含有するクロム酸溶液を塗布した後、さらに該クロム酸溶液塗布面上に薄膜有機塗装を施したことを特徴とする耐食性及び耐クロム溶出性に優れた有機複合めっき鋼板。

【請求項4】 亜鉛又は亜鉛合金めっき層を有するめっき鋼板の片面または両面に、

(イ) 全Crイオン中のCr<sup>3+</sup>イオン比率が30～80重量%のクロム酸を無水クロム酸換算で10～100g／1と、

(ロ) 該クロム酸の無水クロム酸換算に対して重量比で0.5～3.0の有機リン酸、または有機リン酸と無機リン酸の混合物と、

(ハ) 該クロム酸の無水クロム酸換算に対して重量比で0.5～6.0のシリカと、

(二) 水溶性または分散性の有機高分子化合物1.0～150g／1を含有するクロム酸溶液を塗布した後、

さらに該クロム酸溶液塗布面上に薄膜有機塗装を施したことと特徴とする耐食性及び耐クロム溶出性に優れた有機複合めっき鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、亜鉛又は亜鉛系合金めっき層上に、特殊クロメート処理後に薄膜有機塗装を施した耐食性塗料密着性及び耐クロム溶出性に優れた有機複合めっき鋼板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 有機複合めっき鋼板は、その優れた耐食性から、主に自動車用防錆鋼板として使用されている。例えば、特開平3-243796号公報、特開平4-62150号公報に見られるように、Zn又はZn-Ni, Zn-Fe等の亜鉛系合金めっき層上に、Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>6+</sup>組成比、無機リン酸、シリカあるいはフッ化物を含有した特殊クロメート処理後、アクリル樹脂、エポキシ樹脂或いはウレタン変成エポキシエスチル樹脂等を薄膜塗装したものが開発されている。しかし、これら有機複合めっき鋼板では耐食性不十分な場合がある、例えば流れ鉄錆が付着した部分で発生する腐食に対しては充分な耐食性能を確保できていない。また、有機複合めっき鋼板は、耐食性を確保するため皮膜を厚くすると溶接性が劣化する、或いはクロメート層中含有的Cr<sup>6+</sup>イオンを増加させるとクロメート層からのクロム溶出が増加、その後の化成処理工程での化成液汚染や環境へのクロム溶出が懸念される等の難点があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、クロム溶出抑制性に優れ、かつ従来よりも高耐食性なクロメート層を施し、さらに、その上に有機被覆を施すことによって、従来にない優れた耐食性をもつ有機複合めっき鋼板を得ることを目的とする。また耐食性、耐クロム溶出性に優れることにより、有機皮膜厚を薄く設定することを可能とし、溶接性に優れた特性を確保するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、クロメート液中に添加されるリン酸の種類と、またさらに有機樹脂を添加することによって、上記課題を解決できることを知見したもので、その要旨は、

(1) 亜鉛又は亜鉛合金めっき層を有するめっき鋼板の片面または両面に、(イ) 全Crイオン中のCr<sup>3+</sup>イオン比率が30～80重量%のクロム酸を無水クロム酸換算で10～100g／1と、(ロ) 該クロム酸の無水クロム酸換算に対して重量比で0.5～3.0の有機リン酸、または有機リン酸と無機リン酸の混合物を含有するクロム酸溶液を塗布した後、さらに該クロム酸溶液塗布面上に薄膜有機塗装を施したことを特徴とする耐食性及び耐クロム溶出性に優れた有機複合めっき鋼板。

(2) 亜鉛又は亜鉛合金めっき層を有する

めっき鋼板の片面または両面に、(イ) 全Crイオン中のCr<sup>3+</sup>イオン比率が30～80重量%のクロム酸を無水クロム酸換算で10～100g/1と、(ロ) 該クロム酸の無水クロム酸換算に対して重量比で0.5～3.0の有機リン酸、または有機リン酸と無機リン酸の混合物と、(ハ) 該クロム酸の無水クロム酸換算に対して重量比で0.5～6.0のシリカを含有するクロム酸溶液を塗布した後、さらに該クロム酸溶液塗布面上に薄膜有機塗装を施したことを特徴とする耐食性及び耐クロム溶出性に優れた有機複合めっき鋼板。

【0006】(3) 亜鉛又は亜鉛合金めっき層を有するめっき鋼板の片面または両面に、(イ) 全Crイオン中のCr<sup>3+</sup>イオン比率が30～80重量%のクロム酸を無水クロム酸換算で10～100g/1と、(ロ) 該クロム酸の無水クロム酸換算に対して重量比で0.5～3.0の有機リン酸、または有機リン酸と無機リン酸の混合物と、(ハ) 水溶性または分散性の有機高分子化合物1.0～150g/1を含有するクロム酸溶液を塗布した後、さらに該クロム酸溶液塗布面上に薄膜有機塗装を施したことを特徴とする耐食性及び耐クロム溶出性に優れた有機複合めっき鋼板。

【0007】(4) 亜鉛又は亜鉛合金めっき層を有するめっき鋼板の片面または両面に、(イ) 全Crイオン中のCr<sup>3+</sup>イオン比率が30～80重量%のクロム酸を無水クロム酸換算で10～100g/1と、(ロ) 該クロム酸の無水クロム酸換算に対して重量比で0.5～3.0の有機リン酸、または有機リン酸と無機リン酸の混合物と、(ハ) 該クロム酸の無水クロム酸換算に対して重量比で0.5～6.0のシリカと、(ニ) 水溶性または分散性の有機高分子化合物1.0～150g/1を含有するクロム酸溶液を塗布した後、さらに該クロム酸溶液塗布面上に薄膜有機塗装を施したことを特徴とする耐食性及び耐クロム溶出性に優れた有機複合めっき鋼板である。

【0008】本発明では、まず従来のクロメート液中に添加される成分の内、リン酸に着目した。従来から使用されている無機リン酸は、溶液の安定性確保に重要な役割を果している。即ち、処理溶液中のCr<sup>3+</sup>イオン比率が多くなるとゲル化挙動が起こり易くなるが、リン酸は、Cr<sup>3+</sup>イオンと反応してリン酸クロムを形成、処理液のゲル化を抑制する作用がある。ところで、クロム酸溶液中のCr<sup>3+</sup>イオン量(=Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>6+</sup>比率)を制御する必要性はクロム溶出抑制にある。即ち、Cr<sup>3+</sup>イオンが少ないと容易に水に溶出してしまう。その結果、クロメート層上に形成される有機皮膜が限定されたり、或いは、更にその上に塗装された皮膜の密着性が十分に確保されないことがある。それ故、クロメート液中のCr<sup>3+</sup>イオン量をある範囲に抑制する必要が生ずる。

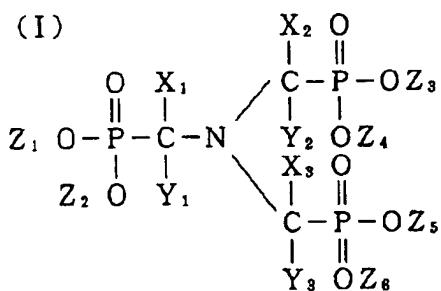
【0009】また、クロム酸溶液中Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>6+</sup>を制御する目的には、クロム溶出抑制の他に、美麗処理外観確保がある。即ち、従来のCr<sup>6+</sup>イオンを多量に含む系では、Cr<sup>6+</sup>特有の黄色処理外観を呈し、処理むら等目立ち易い。即ち、Cr<sup>3+</sup>イオンが全クロムイオン量の30重量%未満では、可溶性のCr<sup>6+</sup>が多く含まれたクロメート皮膜となり、前述のクロム溶出による悪影響と処理外観不良の問題を引き起こし易くなる。一方、Cr<sup>3+</sup>イオンが80重量%を超えるとクロメート液の安定化が損なわれ、また耐食性も劣化が懸念される。従って、Cr<sup>3+</sup>イオン量は、全クロムイオン量中、30～80重量%の範囲に規制される。ここで、クロム酸の濃度は、無水クロム酸換算で10～100g/1とする。10g/1未満では、耐食性を充分確保できるクロメート皮膜の形成が困難であり、またその濃度が100g/1を超える場合には、クロメート液の安定性が劣化する。従って、処理溶液中のクロム濃度は、無水クロム酸換算で10～100g/1とする。

【0010】次に、有機リン酸の効能は次の通りである。有機リン酸は、従来の無機リン酸と同様クロムイオンと反応し、クロムを安定化、即ちクロメート溶液の安定化を確保する。また無機リン酸に比べて反応性(エッティング作用)に富み、それ自体、耐食性向上作用を有している。これは、金属表面と反応し、強固なリン酸-金属の皮膜を形成することによると考えられる。図1に、亜鉛めっき上に、有機リン酸濃度の異なる溶液を塗布し、塩水噴霧試験条件下で錆発生を観察した結果を示す。有機リン酸濃度が高くなるに従って耐食性が向上することがわかる。

【0011】また、Cr<sup>6+</sup>/Cr<sup>3+</sup>濃度=2.0g/l/2.0g/lのクロメート溶液において、有機リン酸添加濃度を変化させたクロメート溶液を調整し、亜鉛めっき上に塗布処理後、100℃×10秒間乾燥させた試料を作成した。この試料を用いて、沸騰水中へのクロム溶出性試験を実施した。図2に、有機リン酸添加濃度とクロム溶出量の関係を示す。有機リン酸添加により、クロム溶出が抑えられることがわかる。この有機リン酸の作用は、若干の程度差はあるものの本発明者が実施した全ての有機リン酸において確認された。有機リン酸としては、アミノトリメチレンホスホン酸及びその塩化合物、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸及びその塩化合物、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸及びその塩化合物等がある。すなわち、有機リン酸としては、例えば、次式(I)～(IV)で示されるものである。

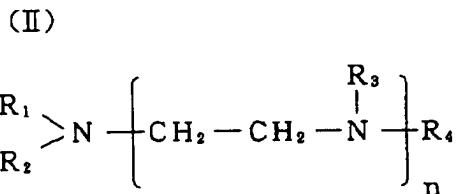
【0012】

【化1】



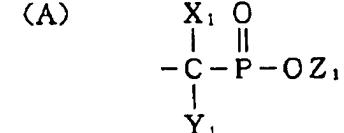
$X_1 \sim X_n$  及び  $Y_1 \sim Y_n$  は各々同一もしくは異なってもよく、水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基を表し、 $Z_1 \sim Z_n$  は各々同一もしくは異なってもよく、水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウムを表す

[0 0 1 3]



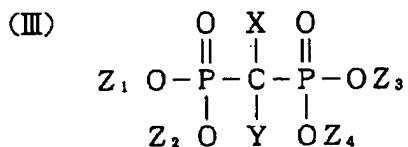
【化2】

$R_1$ ,  $R_2$  及び  $R_3$  は各々同一もし  
くは異なっていてもよく、次の基



を表し、R<sub>3</sub>は上記した基(A)、炭素数1～5の低級アルキル基を表し、nは1～3の整数を表す

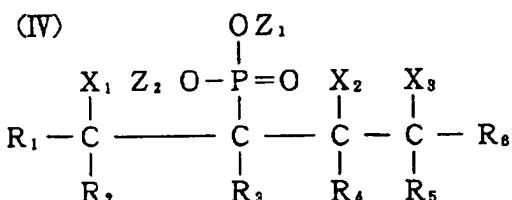
[0014]



【化3】

Xは水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基を表し、Yは水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基、水酸基、アンモニウムを表し、 $Z_1 \sim Z_4$ は(1)と同じ

[0015]



【化4】

$R_1 \sim R_4$  は各々同一もしくは異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基、カルボキシル基を表し、 $X_1 \sim X_3$  及び  $Z_1, Z_2$  は(1)と同じ

く、有機リン酸と混合添加する。また、クロメート液安定性確保力は、無機リン酸がやや優れている。従って、クロメート液中クロム濃度及び $\text{Cr}^{3+}$ イオン比率が多い場合は、無機リン酸比率を高くし、 $\text{Cr}^{6+}$ イオン比率が高い場合は、クロム溶出抑制に有効な有機リン酸を多めに使う方が良い。従って、使用する液組成及び要求特性に応じて使い分ければ良く、有機リン酸と無機リン酸の比率は特に設けない。

【0018】また、更なるクロメートの均一塗布性を向上させるため、シリカを添加することが有効である。その添加するシリカは、無水クロム酸濃度に対して0.5～6.0の濃度比で添加される。シリカは、粉体でもコロイダルシリカでもよい。添加量が0.5未満の場合は、添加効果なく、均一塗布性の顕著な向上は認められない。逆に、添加量がクロム濃度比の6.0を超える場合には、クロメート皮膜の加工密着性が劣化する等の問題がある。また、シリカは、クロメート層上に被覆処理

する有機皮膜とクロメート層の密着性をより向上させる作用も有する。これは、シリカの持つシラノール基(Si-OH)が有機樹脂の-O, -OH基と反応することによると考えられる。

【0019】更に、有機樹脂の添加は、シリカと同様、クロメートの均一塗布性の向上の他に、シーリング効果による腐食因子の排除及びクロメート層上に被覆される薄膜有機皮膜と強固な密着力の確保が可能で、格段の耐食性向上が可能となる。その添加量は、1.0～150g/1、好ましくは5.0～100g/1である。添加量が1.0g/1未満では、十分にシーリング効果がなく、又150g/1を超えると樹脂層が厚くなりすぎるため、溶接性の劣化及びクロム酸溶液の安定性が損なわれるすることが懸念される。

【0020】また、クロム溶液塗布後に実施する薄膜有機塗装は、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂或いはウレタン変成エポキシ樹脂等であり、特に従来と異なるものではない。しかしながら、本発明と従来技術では以下のような差異が推察される。その一つは、クロメート層のクロム溶出が抑制されていることによって、その後に実施される樹脂中へのクロム溶出が起こらな

い、即ちクロムと樹脂のゲル化反応が起こらないため（従来は、樹脂が水系タイプであれば、クロメート層の処理条件を厳密に管理している）、従来に比してさほど厳密な処理管理を必要としない特徴がある。もう一つは、クロメート層に含まれる有機リン酸が、その上の樹脂層との密着力を向上させていることが考えられる。本発明者らが、有機リン酸含有有り・無しのクロメートに対しても、エポキシ樹脂塗装を実施、その密着性を評価した結果、有機リン酸を含有した場合が、密着性良好である。

#### 【0021】

【実施例】本発明の作用効果を明確にするため、いくつかの実施例及び比較例を挙げて具体的に説明する。本発明の方法により構成されたクロム酸溶液及び薄膜有機樹脂の組成を表1に示す。また比較例として用いたクロム酸溶液及び薄膜有機樹脂の組成を表2に示す。次に表3に、Zn又はZn系合金めっき鋼板を用い、本発明の方法によるクロム酸及び薄膜有機塗装を施した鋼板の性能評価結果を示す。

#### 【0022】

##### 【表1】

表1 本発明の有機複合めっき鋼板製造条件

| No. | クロム酸処理          |                               |                                    |                    |              | 有機塗装                     | 備考                          |
|-----|-----------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------|--------------|--------------------------|-----------------------------|
|     | クロム酸濃度<br>(g/l) | Cr <sup>3+</sup><br>比率<br>(%) | 有機リン酸<br>(g/l)                     | 無機リン酸<br>(g/l)     | シリカ<br>(g/l) | 有機高分子<br>化合物<br>(g/l)    |                             |
| 1   | 20              | 55                            | アミノトリメチレンホスホン酸<br>2                | 20<br>(オルト<br>リン酸) | -            | -                        | エポキシ<br>樹脂1μ<br>厚           |
| 2   | 30              | 55                            | 1-ヒドロキシエチリデン-1<br>, 1-ジホスホン酸<br>10 | 15                 | 90           | -                        |                             |
| 3   | 10              | 40                            | 1-ヒドロキシエチリデン-1<br>, 1-ジホスホン酸<br>20 | -                  | -            | -                        |                             |
| 4   | 50              | 30                            | エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸<br>50         | 10                 | -            | -                        |                             |
| 5   | 20              | 65                            | ジエチレントリアミンペタ<br>メチレンホスホン酸<br>60    | -                  | 100          | -                        |                             |
| 6   | 20              | 55                            | 1-ヒドロキシエチリデン-1<br>, 1-ジホスホン酸<br>10 | 30<br>(ピロリ<br>ン酸)  | 60           | -                        | ウレタン<br>变成エポ<br>キシ樹脂<br>1μ厚 |
| 7   | 30              | 70                            | 1-ヒドロキシエチリデン-1<br>, 1-ジホスホン酸<br>10 | 10                 | 40           | -                        |                             |
| 8   | 100             | 80                            | ジエチレントリアミンペタ<br>メチレンホスホン酸<br>50    | -                  | 50           | -                        |                             |
| 9   | 20              | 55                            | アミノトリメチレンホスホン酸<br>2                | 20<br>(オルト<br>リン酸) | -            | ポリアクリル<br>酸 10           |                             |
| 10  | 30              | 55                            | 1-ヒドロキシエチリデン-1<br>, 1-ジホスホン酸<br>10 | 15                 | 90           | ポリアクリル<br>酸 100          | エポキシ<br>樹脂1μ<br>厚           |
| 11  | 10              | 40                            | 1-ヒドロキシエチリデン-1<br>, 1-ジホスホン酸<br>20 | -                  | -            | エポキシアクリ<br>ル酸共重合<br>物 5  |                             |
| 12  | 50              | 30                            | エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸<br>50         | 10                 | -            | ポリアミン<br>アクリル酸<br>5      |                             |
| 13  | 20              | 65                            | ジエチレントリアミン<br>ペタメチレンホスホン酸<br>60    | -                  | 100          | ポリアミン<br>アクリル酸<br>4      |                             |
| 14  | 20              | 55                            | 1-ヒドロキシエチリデン-1<br>, 1-ジホスホン酸<br>10 | 30<br>(ピロリ<br>ン酸)  | 60           | エポキシアクリ<br>ル酸共重合<br>物 20 | ウレタン<br>变成エポ<br>キシ樹脂<br>1μ厚 |
| 15  | 30              | 70                            | 1-ヒドロキシエチリデン-1<br>, 1-ジホスホン酸<br>10 | 10                 | 40           | エポキシアクリ<br>ル酸共重合<br>物 50 |                             |
| 16  | 5               | 40                            | アミノトリメチレンホスホン酸<br>10               | 5                  | 20           | ポリアクリル<br>酸 5            |                             |

【表2】

【0023】

表2 比較の有機複合めっき鋼板製造条件

| No. | クロム酸処理      |                         |                               |            |          |               | 有機塗装          | 備考  |
|-----|-------------|-------------------------|-------------------------------|------------|----------|---------------|---------------|-----|
|     | クロム酸濃度(g/l) | Cr <sup>3+</sup> 比率(CO) | 有機リン酸(g/l)                    | 無機リン酸(g/l) | シリカ(g/l) | 有機高分子化合物(g/l) |               |     |
| 1   | 20          | 55                      | —                             | 20         | 60       | —             | エボキシ樹脂<br>1μ厚 | 比較例 |
| 2   | 15          | 50                      | —                             | 30         | 60       | —             |               |     |
| 3   | 40          | 45                      | 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸<br>5  | 10         | 60       | —             |               |     |
| 4   | 20          | 25                      | 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸<br>50 | 20         | —        | —             |               |     |
| 5   | 20          | 50                      | ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸<br>60  | 10         | 60       | —             |               |     |
| 6   | 60          | 0                       | —                             | —          | 90       | —             |               |     |

【0024】

【表3】

表3 本発明材及び比較材の特性比較

| No. | 耐食性 | クロム溶出性   |        | 塗装性<br>塗料密着性 | 備考  |
|-----|-----|----------|--------|--------------|-----|
|     |     | クロム酸処理のみ | 有機複合まで |              |     |
| 1   | ◎   | △        | ◎      | ◎            | 本発明 |
| 2   | ◎   | ○        | ◎      | ◎            |     |
| 3   | ○   | ○        | ◎      | ◎            |     |
| 4   | ◎   | ○        | ◎      | ◎            |     |
| 5   | ◎   | ○        | ◎      | ◎            |     |
| 6   | ○   | ○        | ◎      | ◎            |     |
| 7   | ◎   | ○        | ◎      | ◎            |     |
| 8   | ○   | ○        | ◎      | ◎            |     |
| 9   | ◎   | ○        | ◎      | ◎            |     |
| 10  | ◎   | ◎        | ◎      | ◎            |     |
| 11  | ○   | ○        | ◎      | ◎            |     |
| 12  | ◎   | ○        | ◎      | ◎            |     |
| 13  | ◎   | ○        | ◎      | ◎            |     |
| 14  | ◎   | ◎        | ◎      | ◎            |     |
| 15  | ◎   | ◎        | ◎      | ◎            |     |
| 16  | ○   | ○        | ◎      | ◎            |     |
| 1   | ○   | △        | ○      | △            | 比較例 |
| 2   | ○   | △        | ○      | △            |     |
| 3   | ◎   | △        | ○      | △            |     |
| 4   | △   | ○        | ◎      | ◎            |     |
| 5   | △   | ○        | ◎      | ◎            |     |
| 6   | ○   | ×        | △      | ×            |     |

注) クロム酸処理のみとは、本発明材及び比較材の有機塗装をしていないもの

【0025】性能評価は以下の方法に準拠して行った。

#### ①耐食性の評価

クロム酸処理+薄膜有機塗装を施した材料（詳細は表1参照）を用いて評価

複合腐食試験50サイクル後の錆発生状況を観察、評価基準は次の通り。

\*評価基準：◎・・・白錆発生率 0～10%

○・・・白錆発生率 10～30%

△・・・白錆発生率 30～60%

×・・・白錆発生率 60%以上

\*複合腐食試験条件：塩水噴霧（35℃×6Hr）→乾燥（70℃, 60%RH×4Hr）→（湿潤49℃, >95%RH×4Hr）→冷凍（-20℃×4Hr）の順に行い、これを1サイクルとする。

#### 【0026】②クロム溶出性の評価

(1) クロム酸処理のみを施した材料（詳細は表1参照）を用いて評価

水溶性圧延冷却液（圧延クーラント溶液：日本工作油製F950の30%溶液）中10分浸漬し、クロム溶出率を測定、評価基準は次の通り。

\*評価基準：◎・・・溶出率 5%以下

○・・・溶出率 5～25%

△・・・溶出率 25～50%

×・・・溶出率 50%以上

\*クロム溶出率 = (試験により溶出したクロム量) / (試験前のクロム付着量) × 100 (%)

(2) クロム酸処理+薄膜有機塗装を施した材料（詳細は表1参照）を用いて評価  
(評価法及び評価基準は1)に同じ。

#### 【0027】③塗装性能の評価

市販の自動車用電着塗料（日本ペイント製U-80）を20μm厚さ塗装した評価材について、40℃の温水に10日間浸漬後、NTカッターにて2mmゴバン目×100升を切った後、テーピングし、剥離する塗膜を観察、評価基準は次の通り。

\*評価基準：◎・・・塗膜剥離なし

○・・・塗膜剥離率 0～5%

△・・・塗膜剥離率 5～20%

×・・・塗膜剥離率 20%以上

\*塗膜剥離率 = (半分以上剥離した升目数) / (全体の升目数(100)) × 100 (%)

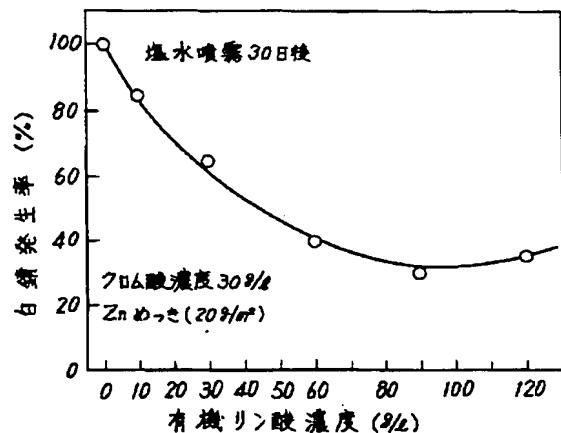
これらの結果から、本発明による有機複合めっき鋼板は、比較剤に比べて、耐食性及び耐クロム溶出性に優れ、又塗料密着性にも優れることがわかる。

#### 【0028】

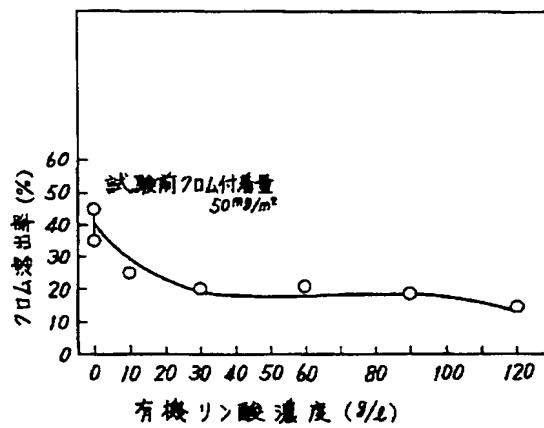
【発明の効果】本発明は、クロム溶出抑制に優れ、従来

よりも高耐食性なクロメート層を提供する。その結果、その上有機被覆した鋼板は、従来の有機複合めっき鋼板よりも耐食性に優れる。また耐食性、耐クロム溶出性に優れるため、有機被膜厚を薄く設定することも可能であり、その結果、溶接性に優れた特性を確保することもできる。

【図1】



【図2】



## 【図面の簡単な説明】

【図1】耐食性に及ぼす有機リン酸濃度の影響を、塩水噴霧試験環境下で試験した結果を示す図、

【図2】クロム溶出に及ぼす有機リン酸濃度の影響を、沸騰水中に溶出するクロム量で算出した結果を示す図である。